

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-309265

(43)Date of publication of application : 31.10.2003

(51)Int.Cl.

H01L 29/786
B41J 2/01
G02F 1/1333
G02F 1/1343
G02F 1/1368
H01L 21/336
H01L 51/00

(21)Application number : 2002-111862

(71)Applicant : KONICA MINOLTA HOLDINGS INC

(22)Date of filing : 15.04.2002

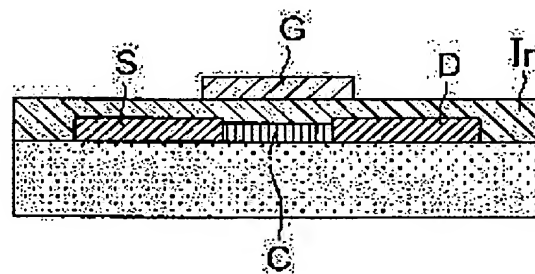
(72)Inventor : HIRAI KATSURA

(54) ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR AND METHOD FOR MANUFACTURING THE ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic thin-film transistor of a normally ON-type wherein a leakage current is small and switching speed is improved, a method for manufacturing the organic thin-film transistor of lower cost which can be manufactured under an atmospheric environment, and to provide the organic thin-film transistor such as an FPD of low cost.

SOLUTION: The organic thin-film transistor has a gate electrode, a gate insulating film, a source electrode, a drain electrode and an active semiconductor layer which includes at least one kind of an organic semiconductor material on a retaining member. The conductivity of the organic semiconductor material is at least 10^{-2} S/cm, and the active semiconductor layer contains fine particles of insulating materials.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the organic thin film transistor characterized by for the conductivity of said organic-semiconductor ingredient being 10 to 2 or more S/cm, and said activity semi-conductor layer containing the particle of an insulator ingredient in the organic thin film transistor which has an activity semi-conductor layer containing at least a gate electrode, gate dielectric film, a source electrode, a drain electrode, and a kind of organic-semiconductor ingredient at a base material top.

[Claim 2] The organic thin film transistor according to claim 1 to which the particle of said insulator ingredient is characterized by specific inductive capacity being three or more.

[Claim 3] The organic thin film transistor according to claim 1 or 2 to which the mean diameter of said particle is characterized by being 1 micrometer or less.

[Claim 4] The organic thin film transistor according to claim 1 to 3 to which said insulator ingredient is characterized by being an inorganic oxide.

[Claim 5] The organic thin film transistor according to claim 4 to which said inorganic oxide is characterized by being silicon oxide, an aluminum oxide, tantalum oxide, or titanium oxide.

[Claim 6] The organic thin film transistor according to claim 1 to 5 characterized by said organic-semiconductor ingredient being doped pi conjugated-system compound.

[Claim 7] The organic thin film transistor according to claim 6 to which the aforementioned pi conjugated-system compound is characterized by being the poly thiophenes.

[Claim 8] The organic thin film transistor according to claim 1 to 7 to which said organic-semiconductor ingredient is characterized by conductivity being 1 or more S/cm.

[Claim 9] The organic thin film transistor according to claim 1 to 8 characterized by said gate dielectric film being at least one chosen from silicon oxide, silicon nitride, an aluminum oxide, tantalum oxide, or titanium oxide.

[Claim 10] In the manufacture approach of an organic thin film transistor of having an activity semi-conductor layer containing a kind of gate electrode, gate-dielectric-film, source electrode, drain electrode, and organic-semiconductor [at least] ingredient at a flexible substrate top The process and conductivity which prepare a flexible substrate The organic-semiconductor ingredient of 1 or more S/cm, The manufacture approach of the organic thin film transistor characterized by including the process which evaporates a solvent in order that mean particle diameter may form the process for which the solution with which specific inductive capacity contains three or more inorganic oxides and a solvent is prepared, the process which supplies a solution to a substrate, and the activity semi-conductor layer containing an organic-semiconductor ingredient by 0.1 micrometers or less.

[Claim 11] The manufacture approach of the organic thin film transistor according to claim 10 characterized by the process which supplies a solution to a substrate being a process which makes the drop of a solution fly with an ink jet method.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the organic thin film transistor which has an activity semi-conductor layer containing an organic-semiconductor ingredient, and its manufacture approach. It is related with the organic thin film transistor which can be formed on the flexible substrate especially using a polymer ingredient, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The needs to a flat-panel display are increasing as a display for computers with the spread of information terminals. moreover, the opportunity for the information currently conventionally offered by the paper medium to be electronized and offered increases with progress of computerization, and it is thin, and light -- the needs for an electronic paper or a digital paper are also increasing easily as a display medium for mobile which can be carried.

[0003] The display medium is formed using the component which generally used liquid crystal, organic electroluminescence, electrophoresis, etc. in the display unit of a monotonous mold. Moreover, by such display medium, in order to secure the homogeneity of screen intensity, a screen rewriting rate, etc., the technique of using an active driver element is in use. The usual computer display forms these active driver elements on a glass substrate, and the closure of liquid crystal, the organic electroluminescence, etc. is carried out.

[0004] On the other hand, the organic material is examined in order to use it as an activity semi-conductor layer in a thin film transistor (TFT) recently. Since an organic material is easy to process it and the plastic plate and compatibility in which TFT is generally formed are high, the use as an activity semi-conductor layer in a thin film device is expected. Therefore, examination is advanced as the device of a large area, especially an active driver element of a display by low cost, for example, techniques, such as JP,10-190001,A and JP,2000-307172,A, are indicated. In order to use an organic-semiconductor ingredient as an activity semi-conductor layer in TFT, the driver voltage of ON/OFF ratio of the device obtained as a result, leakage current, and the gate must fully be filled.

[0005] It is indicated that the organic thin film transistor of a Nor Marie-on mold can create by the very simple approach in 2001 to the collection of Society of Polymer Science, Japan drafts 50 Maki No. 13 3175 pages. However, this organic thin film transistor has the problem that leakage current is large, slow [the speed of response of switching].

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] There is little leakage current, the purpose of this invention has it in offering the organic thin film transistor of the Nor Marie-on mold with which the switching rate was improved, and another purpose is a thing which can manufacture under an atmospheric-pressure environment and for which the manufacture approach of the organic thin film transistor of low cost is offered more. Furthermore, another purpose is offering organic thin film transistors, such as cheap FPD.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In the organic thin film transistor which has the activity semi-conductor layer in which the organic thin film transistor of the first this invention contains at least a gate electrode, gate dielectric film, a source electrode, a drain electrode, and a kind of organic-semiconductor ingredient on a base material, the conductivity of said organic-semiconductor ingredient is 10 to 2 or more S/cm, and it is characterized by said activity semi-conductor layer containing the particle of an insulator ingredient.

[0008] Moreover, it is desirable that the particle of said insulator ingredient is [specific inductive capacity] three or more. The upper limit of specific inductive capacity is 30 in general, although there is especially no

limit.

[0009] Furthermore, it is desirable that the mean particle diameter of said particle is 1 micrometer or less. 1nm - 5 micrometers are 10-100nm still more preferably more preferably.

[0010] Moreover, it is desirable that said insulator ingredient is an inorganic oxide, and it is desirable that they are specifically silicon oxide, an aluminum oxide, tantalum oxide, and titanium oxide.

[0011] Furthermore, it is desirable that said organic-semiconductor ingredient is doped pi conjugated-system compound, and it is desirable as a pi conjugated-system compound that they are the poly thiophenes.

Furthermore, said organic-semiconductor ingredient is [conductivity] 1 or more S/cm more preferably.

[0012] It is desirable that said gate dielectric film is at least one chosen from silicon oxide, silicon nitride, an aluminum oxide, tantalum oxide, or titanium oxide.

[0013] The manufacture approach of the organic thin film transistor of the 2nd this invention In the manufacture approach of an organic thin film transistor of having an activity semi-conductor layer containing a kind of gate electrode, gate-dielectric-film, source electrode, drain electrode, and organic-semiconductor [at least] ingredient at a flexible substrate top The process and conductivity which prepare a flexible substrate The organic-semiconductor ingredient of 1 or more S/cm, In order that mean particle diameter may form the process for which the solution with which specific inductive capacity contains three or more inorganic oxides and a solvent is prepared, the process which supplies a solution to a substrate, and the activity semi-conductor layer containing an organic-semiconductor ingredient by 0.1 micrometers or less, it is characterized by including the process which evaporates a solvent. Moreover, it is desirable that the process which supplies a solution to a substrate is a process which makes the drop of a solution fly with an ink jet method.

[0014] Hereafter, the gestalt of the following operations explains this invention concretely.

[0015]

[Embodiment of the Invention] The configuration of the organic thin film transistor of this invention consists of a gate electrode, gate dielectric film, the activity semi-conductor layer containing an organic-semiconductor ingredient, a source electrode, and a drain electrode, and is explained below about the configuration, the quality of the material, and a manufacture process.

[0016] As an organic-semiconductor ingredient used for the activity semi-conductor layer concerning <organic-semiconductor ingredient> this invention, if conductivity is the thing of 10 to 2 or more S/cm, a well-known organic-semiconductor ingredient can be used. Preferably, they are the following pi conjugated-system ingredients. For example, polypyrrole, Pori (N-permutation pyrrole), Pori (3-permutation pyrrole), Polypyrrole, such as Pori (3, 4-2 permutation pyrrole), the poly thiophene, Pori (3-permutation thiophene), Pori (3, 4-2 permutation thiophene), PORIISO thianaphthenes, such as the poly thiophenes, such as poly benzothiophene, and PORIISO thianaphthene Pori (p-phenylenevinylene), such as the poly CHIENIREN vinylenes, such as the poly CHIENIREN vinylene, and Pori (p-phenylenevinylene) The poly aniline, Pori (N-permutation aniline), Pori (3-permutation aniline), Polyacethylenes, such as Pori aniline, such as Pori (2, 3-permutation aniline), and polyacetylene The poly azulenes, such as the poly diacetylenes, such as the poly diacetylene, and the poly azulene The poly carbazoles, such as the poly pyrenes, such as the poly pyrene, the poly carbazole, and Pori (N-permutation carbazole) Pori Fran, such as poly seleno FEN, such as poly seleno FEN, Pori Fran, and the poly benzofuran Polyyne gold [, such as Pori (p-phenylene), such as Pori (p-phenylene), and gold / a polyyne / ,] The poly pyridazines, such as the poly pyridazine, a naphthacene, pentacene, HEKISASEN, HEPUTASEN, dibenzo pentacene, tetra-benzopentacene, A pyrene, dibenzopyrene, a chrysene, perylene, coronene, Terylene, Some carbon of the poly acenes, such as OBAREN, KUOTERIREN, and the Sircam anthracene, and the poly acenes N, the compound (triphenodioxazine --) permuted by functional groups, such as atoms, such as S and O, and a carbonyl group The polycyclic condensation product indicated by polymers and JP,11-195790,A, such as polyvinyl carbazoles, such as TORIFENO dithia gin, HEKISASEN -6, and 15-quinone, a polyphenylene sulfide, and the poly vinylene sulfide, can be used.

[0017] Moreover, oligomer, such as an alpha-sexy thiophene [which is a thiophene hexamer, for example] and alpha, omega-dihexyl-alpha-sexy thiophene, alpha, and omega-dihexyl-alpha-KINKE thiophene, alpha, and omega-bis(3-butoxy propyl)-alpha-sexy thiophene, and a styryl benzene derivative, can also be used suitably. [which have the same repeating unit as these polymers] Furthermore, metal phthalocyanines, such as a copper phthalocyanine and a fluorine permutation copper phthalocyanine given in JP,11-251601,A With naphthalene 1, 4, and 5, 8-tetracarboxylic acid diimide, N, and N'-bis(4-trifluoro methylbenzyl) naphthalene 1, 4, and 5 and 8-tetracarboxylic acid diimide - screw (1H and 1H-perfluoro-butyl), and N'N, N'-dioctyl naphthalene 1, 4, and 5 and 8-tetracarboxylic acid diimide [an N and N'-screw (1H and 1H-

perfluoro-octyl), N, and] Naphthalene tetracarboxylic acid diimide, such as naphthalene 2, 3, and 6 and 7 tetracarboxylic-acid diimide And condensed-ring tetracarboxylic acid diimide, such as anthracene tetracarboxylic acid diimide, such as anthracenes 2, 3, and 6 and 7-tetracarboxylic acid diimide Coloring matter, such as carbon nanotubes, such as C60, C70, C76, C78, C84 grade fullerene, and SWNT, merocyanine coloring matter, and hemicyanine dyes, etc. is raised.

[0018] At least one sort chosen from the group which a thiophene, vinylene, CHIENIREN vinylene, phenylenevinylene, p-phenylenes, these substitution products, or these two sorts or more are made into a repeating unit, and several n of the oligomer whose several n of this repeating unit is 4-10, or this repeating unit becomes from condensed multi-ring aromatic compounds, such as a polymer which is 20 or more, and pentacene, fullerene, condensed-ring tetracarboxylic acid diimide, and a metal phthalocyanine also among these pi conjugated-system ingredients is desirable. Still more desirable organic-semiconductor ingredients are the poly thiophenes.

[0019] Moreover, as other organic-semiconductor ingredients, organic molecule complexes, such as a tetrathiafulvalene (TTF)-tetracyano quinodimethan (TCNQ) complex, a bis-ethylene tetrathiafulvalene (BEDTTTF)-perchloric acid complex, a BEDTTTF-iodine complex, and a TCNQ-iodine complex, can also be used. Furthermore, organic and the ingredient hybrid [inorganic] of a publication can also be used for sigma conjugated-system polymers and JP,2000-60699,A, such as polysilane and the poly germane.

[0020] In this invention in an organic-semiconductor layer For example, an acrylic acid, an acetamide, The ingredient which has functional groups, such as a dimethylamino radical, a cyano group, a carboxyl group, and a nitro group, The ingredient used as the acceptor which receives an electron like a benzoquinone derivative, tetracyanoethylene and tetracyano quinodimethans, or those derivatives, For example, the amino group, a triphenyl radical, an alkyl group, a hydroxyl group, an alkoxy group, Permutation amines which have functional groups, such as a phenyl group, such as an ingredient and a phenylenediamine, An anthracene, a benzoanthracene, permutation benzoanthracene, a pyrene, A permutation pyrene, a carbazole and its derivative, and an ingredient that serves as tetrathiafulvalene and a donor who is an electronic donator like the derivative are made to contain, and the so-called doping processing may be performed.

[0021] In this invention, doping means introducing into this thin film by making an electronic conferment nature child (bitter taste sector) or an electron-donative molecule (donor) into a dopant. Both an acceptor and a donor are usable as a dopant used for this invention.

[0022] As an acceptor, Cl₂, Br₂, I₂, ICl, ICl₃, IBr, Lewis acid, such as halogens, such as IF, PF₅, and AsF₅, SbF₅, BF₃, BC₁₃, BBr₃, SO₃, HF, HCl, HNO₃, and H₂ -- SO₄, HClO₄, FSO₃H, and ClSO₃H -- Organic acids, such as proton acid, such as CF₃SO₃H, an acetic acid, formic acid, and amino acid, FeCl₃, FeOCl, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoCl₅, WF₅, WCl₆, UF₆, LnCl₃ (Ln=La) Electrolyte anions, such as transition-metals compounds, such as lanthanoids, such as Ce, Nd, and Pr, and Y, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, and a sulfonic-acid anion, etc. can be mentioned.

[0023] Moreover, as a donor, rare earth metals, such as alkaline earth metal, such as alkali metal, such as Li, Na, K, Rb, and Cs, and calcium, Sr, Ba, and Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, ammonium ion, R₄P⁺, R₄As⁺, R₃S⁺, acetylcholine, etc. can be raised.

[0024] Both the approach of producing the thin film of an organic semiconductor beforehand and introducing a dopant as the approach of doping of these dopants, later and the approach of introducing a dopant at the time of thin film production of an organic semiconductor are usable. Approaches, such as liquid phase doping which the dopant of gaseous-phase doping and a solution using the dopant of a gas condition as doping of the former approach, or a liquid is contacted to an organic-semiconductor thin film, and dopes it, and solid phase doping which the dopant of a solid state is contacted to an organic-semiconductor thin film, and carries out diffusion doping of the dopant, can be raised. Moreover, the effectiveness of doping can be adjusted by electrolyzing in liquid phase doping. By the latter approach, the mixed solution or dispersion liquid of an organic-semiconductor compound and a dopant may be applied to coincidence, and you may dry. When using a vacuum deposition method, a dopant can be introduced by carrying out vapor codeposition of the dopant with an organic-semiconductor compound. moreover, the case where a thin film is produced by the sputtering method -- the duality of an organic-semiconductor compound and a dopant -- sputtering can be carried out using a target and a dopant can be made to introduce into a thin film As an approach of further others, all of physical doping of the ion-implantation shown in chemical doping and the publication (the industrial ingredient, 34 volumes, No. 4, 55 pages, 1986) of electrochemical doping and light initiation doping etc. are usable.

[0025] The solution which consists of an organic solvent which contains the particle of the organic-semiconductor ingredient concerning this invention and an insulator ingredient as the creation approach of

an activity semi-conductor layer can be created using well-known spreading techniques, such as a spin coat method, the blade coat method, a dip coating method, the roll coat method, the bar coat method, and the die coat method. As described above, after a dopant forms the organic-semiconductor film, it may be introduced. It is applying the solution which consists of an organic solvent which contains the particle of the organic-semiconductor ingredient, dopant, and insulator ingredient concerning this invention preferably. for preparing an activity semi-conductor layer in a gate insulating layer like drawing 3 which carries out a postscript -- such the method of application -- it is desirable.

[0026] Moreover, the solution which consists of an organic solvent which contains the particle of the organic-semiconductor ingredient concerning this invention and an insulator ingredient as the creation approach of an activity semi-conductor layer can be made to be able to fly with an ink jet method, and can also be formed. According to this method, an energy loss can form an activity semi-conductor layer in the narrow groove between a source electrode S like drawing 1 which carries out a postscript, and the drain electrode D few efficiently.

[0027] Thus, since the organic material is used for the organic thin film transistor of this invention as a principal component of an activity semi-conductor layer, wet process of it, such as spreading and printing, becomes possible, and since a vacuum system is not necessarily needed like inorganic semi-conductors, such as an amorphous silicon, an organic thin film transistor can be manufactured with a comparatively cheap facility.

[0028] Although the property of the transistor obtained although there was especially no limit is greatly influenced by the thickness of the barrier layer which consists of an organic semiconductor as thickness of the thin film which consists of these organic semiconductors in many cases and the thickness changes with organic semiconductors, generally 10-300nm is especially desirable 1 micrometer or less.

[0029] Moreover, the organic thin film transistor of this invention is a Nor Marie-on mold, and shows OFF actuation by impression of gate electric field. As for an organic-semiconductor ingredient, it is desirable that conductivity 1S [/cm] or more is preferably given 10 to 2 or more S/cm of conductivity by doping.

Moreover, the upper limits of conductivity are 105 S/cm in general.

[0030] Although a dopant can use the above-mentioned thing, anion kinds, such as sulfonic acids, especially a sulfonic group content polymer, for example, polystyrene sulfonate, are desirable.

[0031] With [specific inductive capacity] three [or more], the particle of the insulator ingredient concerning <particle of insulator ingredient> this invention can be used preferably. Although especially a limit does not have the upper limit of specific inductive capacity, it is at least 30 in general. Moreover, 1nm - 1 micrometer of mean particle diameter is 10-100nm more preferably that what is necessary is just 1 micrometer or less.

[0032] As an insulator ingredient, an inorganic oxide is desirable. For example, silicon oxide, silicon nitride, An aluminum oxide, tantalum oxide, titanium oxide, the tin oxide, a vanadium oxide, Barium titanate strontium, zirronic acid barium titanate, Lead zirconate titanate, a lead titanate lanthanum, strontium titanate, Barium titanate, barium fluoride magnesium, a titanic-acid bismuth, a strontium titanate bismuth, a tantalic acid strontium bismuth, a tantalic acid niobic acid bismuth, a pen talkie side tantalum, dioxide titanium, and trioxa -- the id -- an yttrium etc. is mentioned. Among those, silicon oxide, silicon nitride, an aluminum oxide, tantalum oxide, and titanium oxide are desirable.

[0033] A polymers particle, such as the polyimide except an inorganic oxide, a polyamide, polyester, polyacrylate, an epoxy resin, phenol resin, and polyvinyl alcohol, can also be used. Moreover, the particle which covered the inorganic oxide can also be used for these polymer particles.

[0034] the addition of the particle of the insulator ingredient concerning this invention -- the organic-semiconductor ingredient 1 mass section -- receiving -- 0.05 - 1 mass section -- it is the 0.1 - 0.6 mass section preferably.

[0035] As a <electrode> gate electrode, a source electrode, and a drain electrode It will not be limited especially if it is a conductive ingredient. Platinum, gold, silver, nickel, chromium, Copper, iron, tin, the antimonial lead, a tantalum, an indium, palladium, a tellurium, A rhenium, iridium, aluminum, a ruthenium, germanium, Molybdenum, a tungsten, tin-oxide antimony, indium oxide tin (ITO), A fluorine dope zinc oxide, zinc, carbon, graphite, glassy carbon, A silver paste and carbon paste, a lithium, beryllium, sodium, Magnesium, a potassium, calcium, a scandium, titanium, manganese, A zirconium, gallium, niobium, sodium, and sodium-potassium alloy, Although magnesium, a lithium, aluminum, magnesium / copper mixture, magnesium / silver mixture, magnesium / aluminum mixture, magnesium / indium mixture, aluminum / aluminum oxide mixture, a lithium / aluminum mixture, etc. are used Especially, platinum, gold, silver, copper, aluminum, an indium, ITO, and carbon are desirable.

[0036] Moreover, the complex of the well-known conductive polymer which raised conductivity with doping etc., for example, the conductive poly aniline, conductive polypyrrole, the conductive poly thiophene, polyethylene dioxythiophene, and polystyrene sulfonate etc. is used suitably. As for a source electrode and a drain electrode, in the contact surface with a semi-conductor layer, what has few electric resistance is desirable also in having mentioned above. Moreover, when the conductivity of the organic-semiconductor layer contained in an activity semi-conductor layer is 10 to 2 or more S/cm, this self can be used as it is as an electrode.

[0037] There is the approach of etching the conductive thin film formed as the formation approach of an electrode using approaches, such as vacuum evaporation and sputtering, by using the above as a raw material using the resist by hot printing, an ink jet, etc. on metallic foils, such as the approach and aluminum which carry out electrode formation using a well-known FOTORISO graphic method or the lift-off method, and copper. Moreover, patterning of the solution of a conductive polymer or dispersion liquid, and the conductive particle dispersion liquid may be carried out by the direct ink jet, and you may form by RISOGURAFU, laser ablation, etc. from the coating film. The approach of carrying out patterning of the ink which furthermore contains a conductive polymer and a conductive particle, the conductive paste, etc. by print processes, such as letterpress, an intaglio, the Taira version, and screen-stencil, can also be used.

[0038] <Gate insulating layer> Although various insulator layers can be used, an inorganic oxide coat with especially high specific inductive capacity is desirable. as an inorganic oxide -- silicon oxide, silicon nitride, an aluminum oxide, tantalum oxide, titanium oxide, the tin oxide, a vanadium oxide, barium titanate strontium, zirconic acid barium titanate, lead zirconate titanate, a lead titanate lanthanum, strontium titanate, barium titanate, barium fluoride magnesium, a titanate-acid bismuth, a strontium titanate bismuth, a tantalic acid strontium bismuth, a tantalic acid niobic acid bismuth, a pen talkie side tantalum, dioxide titanium, and trioxa -- the id -- an yttrium etc. is mentioned. Among those, silicon oxide, silicon nitride, an aluminum oxide, tantalum oxide, and titanium oxide are desirable.

[0039] As the formation approach of a gate insulating layer, wet process, such as an approach by patterning of dry processes, such as vacuum evaporation technique, molecular beam epitaxy, the ion cluster beam method, the low energy ion beam method, the ion plating method, a CVD method, the sputtering method, and the atmospheric-pressure plasma method, the spray coating method, a spin coat method, the blade coat method, a dip coating method, the cast method, the roll coat method, the bar coat method, the die coat method, etc., etc., such as an approach by spreading, printing and ink jet, be mentioned, and it can be used according to an ingredient.

[0040] The approach of wet process applying the liquid which distributed the particle of an inorganic oxide using distributed adjuvants, such as a surfactant, if needed in the organic solvent or water of arbitration, and drying, and the so-called sol gel process which applies the solution of an oxide precursor, for example, an alkoxide object, and is dried are used. The atmospheric pressure plasma method and a sol gel process are [among these] desirable.

[0041] The formation approach of the insulator layer by the plasma film production processing under atmospheric pressure is explained as follows. The plasma film production processing under the above-mentioned atmospheric pressure discharges under atmospheric pressure or the pressure near the atmospheric pressure, carries out plasma excitation of the reactant gas, and points out the processing which forms a thin film on a base material, and the approach is indicated by JP,11-133205,A, JP,2000-185362,A, JP,11-61406,A, JP,2000-147209,A, and this 2000-121804 grade.

[0042] Moreover, an organic compound coat with high specific inductive capacity can also be used. As an organic compound coat, the photo-setting resin of polyimide, a polyamide, polyester, polyacrylate, an optical radical polymerization system, and an optical cationic polymerization system or the copolymer. containing an acrylonitrile component, a polyvinyl phenol, polyvinyl alcohol, novolak resin, a cyano ethyl pullulan, etc. can also be used. As a method of forming an organic compound coat, said wet process is desirable.

[0043] Furthermore, the laminating of an inorganic oxide coat and the organic-acid ghost coat can be carried out, and they can be used together. As the method of application of the constituent of each class, things are made using the well-known methods of application, such as dipping, a spin coat, a knife coat, a bar coat, a blade coat, a squeeze coat, a reverse roll coat, a gravure roll coat, a curtain coat, a spray coat, and a die coat, and the method of application in which continuation spreading or thin film spreading is possible is used preferably.

[0044] As thickness of gate dielectric film, 50nm - 3 micrometers are 100nm - 1 micrometer preferably.

[0045] A <base material> base material consists of glass and a flexible sheet made of resin, for example, can

use plastic film as a sheet. As said plastic film, the film which consists of polyethylene terephthalate (PET), polyethylenenaphthalate (PEN), polyether sulphone (PES), polyether imide, a polyether ether ketone, a polyphenylene sulfide, polyarylate, polyimide, BORIKABONETO (PC), cellulose triacetate (TAC), cellulose acetate propionate (CAP), etc., for example is mentioned.

[0046] In this invention, while a flexible substrate like plastic film can be desirable as a base material, being able to attain lightweight-ization compared with the case where a glass substrate is used and being able to raise portability, the resistance over an impact can be improved.

[0047] <Lamination> drawing 1 - drawing 3 are the operation gestalten of the organic thin film transistor of this invention, respectively. In drawing 1 - drawing 3, S, D, G, C, and In express a source electrode, a drain electrode, a gate electrode, an activity semi-conductor layer, and a gate insulating layer, respectively. You may be which approach which each electrode made and was described above about the direction. The activity semi-conductor layer in drawing 1 and drawing 2 is desirable in the above mentioned ink jet method, and the activity semi-conductor layer in drawing 3 has a desirable spreading method.

[0048]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, thereby, this invention is not limited.

[0049] On the polyimide film of 1150 micrometer thickness of examples, 200A Au thin film was vapor-deposited, and the source electrode and the drain electrode were formed by the photolithography method, respectively. The die length of an activity semi-conductor layer was set to 5 micrometers. The solution was filled for Pori (3, 4-ethylene dioxythiophene)/polystyrene sulfonate (PEDOT/PSS complex) (Baytron P and Bayer), and the water dispersion of a silicon oxide particle (it is the silica particle 0.4 mass section to the organic-semiconductor ingredient 1 mass section) with a mean particle diameter of 100nm to a source electrode and drain inter-electrode, using the ink jet of a piezo method as an organic-semiconductor ingredient. It heat-treated for 5 minutes at 100 degrees C after drying the water which is a solvent, and was left in the 24-hour vacuum. At this time, the thickness of the Pori (3-hexyl thiophene) film was about 50nm.

[0050] After being exposed at the room temperature to the bottom of an ammonia gas ambient atmosphere for 5 hours, the gate insulating layer of the silicon oxide film with a thickness of 300nm was formed by the above-mentioned atmospheric pressure plasma method on the source electrode, the drain electrode, and the organic-semiconductor coat. To the organic-semiconductor coat, adhesion was good and the precise film was obtained. Next, the gate electrode with a width of face of 10 micrometers was formed using the commercial silver paste, and the organic thin film transistor shown in drawing 1 was obtained (sample 1 of this invention). Moreover, the organic thin film transistor was created like the sample 1 of this invention except having removed the silicon oxide particle (comparison sample).

[0051] The transistor characteristics of the sample 1 of this invention and a comparison sample were measured in atmospheric pressure. The measuring circuit for evaluation is shown in drawing 4. An ON/OFF ratio sets a source electrode and a drain inter-electrode electrical potential difference to -30V for a current value in case a source electrode and a drain inter-electrode electrical potential difference are -30V, and leakage current is gate voltage. - The ratio of the current value when being referred to as 30V and 0V is shown. A result is shown in Table 1.

[0052]

[Table 1]

	リーク電流(nA)	ON/OFF 比
本発明の試料 1	0.2	1000
比較試料	10.0	500

[0053] From Table 1, the sample of this invention is understood that the speed of response of switching is quick and there is little leakage current compared with a comparison sample.

[0054] The sample 2 of this invention as well as [completely] the sample of this invention of an example 1 was produced except having replaced the silicon oxide particle of the sample of this invention of example 2 example 1 with the titanium oxide particle. When it was similarly estimated as the example 1, the almost same result as the sample 1 of this invention was obtained.

[0055]

[Effect of the Invention] There was little leakage current and it was able to offer the organic thin film transistor of the Nor Marie-on mold with which the switching rate was improved. Moreover, the manufacture approach of the organic thin film transistor of low cost was able to be offered more.

[Translation done.]

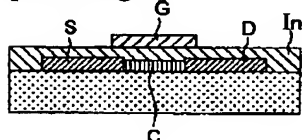
* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

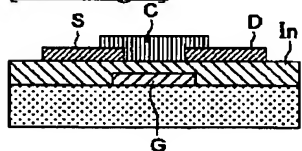
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

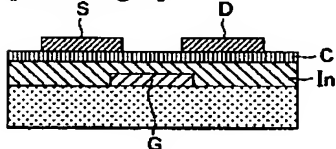
[Drawing 1]



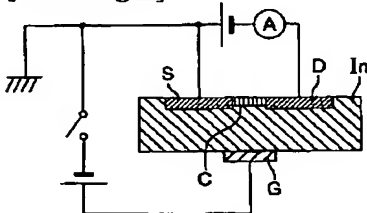
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-309265
(P2003-309265A)

(43)公開日 平成15年10月31日(2003. 10. 31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 L 29/786		G 0 2 F 1/1333	5 0 0 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		1/1343	2 H 0 9 0
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	1/1368	2 H 0 9 2
1/1343		H 0 1 L 29/78	6 1 8 B 5 F 1 1 0
1/1368			6 1 7 T
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-111862(P2002-111862)

(22)出願日 平成14年4月15日(2002. 4. 15)

(71)出願人 000001270

コニカミノルタホールディングス株式会社
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 平井 桂

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

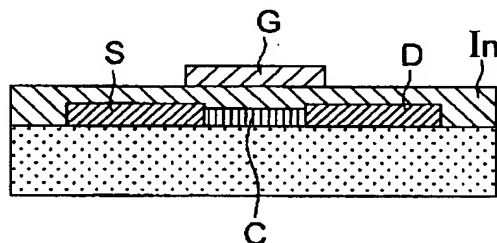
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機薄膜トランジスタ及び有機薄膜トランジスタの製造方法

(57)【要約】

【課題】 リーク電流が少なく、かつ、スイッチング速度の改良されたノーマリーON型の有機薄膜トランジスタを提供することにある、又、別の目的は、大気圧環境下で製造することのできる、より低コストの有機薄膜トランジスタの製造方法を提供することである。さらに、別の目的は、安価なF P D等の有機薄膜トランジスタを提供することである。

【解決手段】 支持体上にゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、及び少なくとも一種の有機半導体材料を含む活性半導体層を有する有機薄膜トランジスタにおいて、前記有機半導体材料の導電率が 10^{-2} S/cm以上であり、又、前記活性半導体層は絶縁体材料の微粒子を含有することを特徴とする有機薄膜トランジスタ。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、及び少なくとも一種の有機半導体材料を含む活性半導体層を有する有機薄膜トランジスタにおいて、前記有機半導体材料の導電率が 10^{-2} S/cm以上であり、又、前記活性半導体層は絶縁体材料の微粒子を含有することを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【請求項2】 前記絶縁体材料の微粒子が、比誘電率が3以上であることを特徴とする請求項1記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項3】 前記微粒子の平均粒径が、 $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項4】 前記絶縁体材料が、無機酸化物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項5】 前記無機酸化物が、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、又は酸化チタンであることを特徴とする請求項4記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項6】 前記有機半導体材料が、ドーピングされた π 共役系化合物であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項7】 前記 π 共役系化合物が、ポリチオフェン類であることを特徴とする請求項6記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項8】 前記有機半導体材料が、導電率が 1 S/cm 以上であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項9】 前記ゲート絶縁膜が、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル又は酸化チタンから選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項10】 フレキシブルな基板上にゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、及び少なくとも一種の有機半導体材料を含む活性半導体層を有する有機薄膜トランジスタの製造方法において、フレキシブルな基板を準備する工程、導電率が 1 S/cm 以上の有機半導体材料、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下で比誘電率が3以上の無機酸化物及び溶媒を含む溶液を準備する工程、基板に溶液を供給する工程、及び有機半導体材料を含む活性半導体層を形成するため溶媒を蒸発させる工程を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項11】 基板に溶液を供給する工程がインクジェット方式により溶液の液滴を飛翔させる工程であることを特徴とする請求項10記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機半導体材料を含む活性半導体層を有する有機薄膜トランジスタおよびその製造方法に関する。特にポリマー材料を用いたフレキシブル基板上に形成可能な有機薄膜トランジスタおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】情報端末の普及に伴い、コンピュータ用のディスプレイとしてフラットパネルディスプレイに対するニーズが高まっている。また、情報化の進展に伴い、従来紙媒体で提供されていた情報が電子化されて提供される機会が増え、薄くて軽い、手軽に持ち運びが可能なモバイル用表示媒体として、電子ペーパーあるいはデジタルペーパーへのニーズも高まりつつある。

【0003】一般に平板型のディスプレイ装置においては液晶、有機EL、電気泳動などを利用した素子を用いて表示媒体を形成している。また、このような表示媒体では画面輝度の均一性や画面書き換え速度などを確保するために、アクティブ駆動素子を用いる技術が主流になっている。通常のコンピュータディスプレイは、ガラス基板上にこれらアクティブ駆動素子を形成し、液晶、有機EL等が封止されている。

【0004】一方、最近、薄膜トランジスタ(TFT)内の活性半導体層として使用するために有機材料が検討されている。有機材料は加工が容易であり、一般にTFTが形成されるプラスチック基板と親和性が高いので、薄膜デバイス内の活性半導体層としての利用が期待されている。従って、低コストで大面積のデバイス、特にディスプレイのアクティブ駆動素子として検討が進められており、例えば特開平10-190001号、特開2000-307172などの技術が開示されている。有機半導体材料がTFT内の活性半導体層として使用されるためには、結果として得られるデバイスのオン/オフ比やリーク電流、ゲートの駆動電圧が十分に満たされるものでなくてはならない。

【0005】2001年高分子学会予稿集50巻13号3175ページに、ノーマリーON型の有機薄膜トランジスタが、非常に簡便な方法で作成できることが記載されている。しかしながら、この有機薄膜トランジスタはスイッチングの応答速度が遅く、かつ、リーク電流が大きいという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、リーク電流が少なく、かつ、スイッチング速度の改良されたノーマリーON型の有機薄膜トランジスタを提供することであり、又、別の目的は、大気圧環境下で製造することのできる、より低コストの有機薄膜トランジスタの製造方法を提供することである。さらに、別の目的は、安価なFPD等の有機薄膜トランジスタを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】第一の本発明の有機薄膜トランジスタは、支持体上にゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、及び少なくとも一種の有機半導体材料を含む活性半導体層を有する有機薄膜トランジスタにおいて、前記有機半導体材料の導電率が 10^{-2} S/cm 以上であり、又、前記活性半導体層は絶縁体材料の微粒子を含有することを特徴とするものである。

【0008】又、前記絶縁体材料の微粒子が、比誘電率が3以上であることが好ましい。比誘電率の上限は特に制限はないが概ね30である。

【0009】さらに、前記微粒子の平均粒径が、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $1 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 100 \text{ nm}$ である。

【0010】又、前記絶縁体材料が、無機酸化物であることが好ましく、具体的には酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンであることが好ましい。

【0011】さらに、前記有機半導体材料が、ドーピングされた π 共役系化合物であることが好ましく、 π 共役系化合物としては、ポリチオフェン類であることが好ましい。さらに、より好ましくは、前記有機半導体材料が導電率が 1 S/cm 以上である。

【0012】前記ゲート絶縁膜が、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル又は酸化チタンから選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

【0013】第2の本発明の有機薄膜トランジスタの製造方法は、フレキシブルな基板上にゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、及び少なくとも一種の有機半導体材料を含む活性半導体層を有する有機薄膜トランジスタの製造方法において、フレキシブルな基板を準備する工程、導電率が 1 S/cm 以上の有機半導体材料、平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下で比誘電率が3以上の無機酸化物及び溶媒を含む溶液を準備する工程、基板に溶液を供給する工程、及び有機半導体材料を含む活性半導体層を形成するため溶媒を蒸発させる工程を含むことを特徴とする。又、基板に溶液を供給する工程がインクジェット方式により溶液の液滴を飛翔させる工程であることが好ましい。

【0014】以下、本発明を以下の実施の形態により具体的に説明する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の有機薄膜トランジスタの構成は、ゲート電極、ゲート絶縁膜、有機半導体材料を含む活性半導体層、ソース電極、ドレイン電極から成り、その構成、材質、製造プロセスについて以下に説明する。

【0016】＜有機半導体材料＞本発明に係る活性半導体層に用いる有機半導体材料としては、導電率が 10^{-2}

S/cm 以上のものであれば、公知の有機半導体材料を用いることができる。好ましくは、以下の π 共役系材料である。例えば、ポリピロール、ポリ(N-置換ピロール)、ポリ(3-置換ピロール)、ポリ(3,4-二置換ピロール)などのポリピロール類、ポリチオフェン、ポリ(3-置換チオフェン)、ポリ(3,4-二置換チオフェン)、ポリベンゾチオフェンなどのポリチオフェン類、ポリイソチアナフテンなどのポリイソチアナフテン類、ポリチェニレンビニレンなどのポリチェニレンビニレン類、ポリ(p-フェニレンビニレン)などのポリ(p-フェニレンビニレン)類、ポリアニリン、ポリ(N-置換アニリン)、ポリ(3-置換アニリン)、ポリ(2,3-置換アニリン)などのポリアニリン類、ポリアセチレンなどのポリアセチレン類、ポリジアセチレンなどのポリジアセチレン類、ポリアズレンなどのポリアズレン類、ポリピレンなどのポリピレン類、ポリカルバゾール、ポリ(N-置換カルバゾール)などのポリカルバゾール類、ポリセレンフェンなどのポリセレンフェン類、ポリフラン、ポリベンゾフランなどのポリフラン類、ポリ(p-フェニレン)などのポリ(p-フェニレン)類、ポリインドールなどのポリインドール類、ポリピリダジンなどのポリピリダジン類、ナフタセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ジベンゾペンタセン、テトラベンゾペンタセン、ピレン、ジベンゾピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、テリレン、オバレン、クオテリレン、サーカムアントラセンなどのポリアセン類およびポリアセン類の炭素の一部をN、S、Oなどの原子、カルボニル基などの官能基に置換した化合物(トリフェノジオキサジン、トリフェノジチアジン、ヘキサセン-6,15-キノンなど)、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリピニレンスルフィドなどのポリマーや特開平11-195790号に記載された多環縮合体などを用いることができる。

【0017】また、これらのポリマーと同じ繰返し単位を有するたとえばチオフェン6量体である α -セクシチオフェン、 α , ω -ジヘキシル- α -セクシチオフェン、 α , ω -ジヘキシル- α -キンケチオフェン、 α , ω -ビス(3-ブトキシプロピル)- α -セクシチオフェン、スチリルベンゼン誘導体などのオリゴマーも好適に用いることができる。さらに銅フタロシアニンや特開平11-251601号に記載のフッ素置換銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類、ナフタレン1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミド、N,N'-ビス(4-トリフルオロメチルベンジル)ナフタレン1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミドとともに、N,N'-ビス(1H,1H-ペルフルオロオクチル)、N,N'-ビス(1H,1H-ペルフルオロプロピル)及びN,N'-ジオクチルナフタレン1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミド類、ナフタレン2,3,6,7-テトラカルボン酸ジイミドなどのナフタレンテトラカル

ボン酸ジイミド類、及びアントラセン2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸ジイミドなどのアントラセンテトラカルボン酸ジイミド類などの縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、C60、C70、C76、C78、C84等フラーレン類、SWNTなどのカーボンナノチューブ、メロシアニン色素類、ヘミシアニン色素類などの色素などがあげられる。

【0018】これらの π 共役系材料のうちでも、チオフェン、ビニレン、チエニレンビニレン、フェニレンビニレン、p-フェニレン、これらの置換体またはこれらの2種以上を繰返し単位とし、かつ該繰返し単位の数 n が4~10であるオリゴマーもしくは該繰返し単位の数 n が20以上であるポリマー、ペンタセンなどの縮合多環芳香族化合物、フラーレン類、縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、金属フタロシアニンよりなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。さらに好ましい有機半導体材料はポリチオフェン類である。

【0019】また、その他の有機半導体材料としては、テトラチアフルバレン(TTF)-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体、ビスエチレントラチアフルバレン(BEDTTTF)-過塩素酸錯体、BEDTTTF-ヨウ素錯体、TCNQ-ヨウ素錯体、などの有機分子錯体も用いることができる。さらにポリシラン、ポリゲルマンなどの σ 共役系ポリマーや特開2000-60699に記載の有機・無機混成材料も用いることができる。

【0020】本発明においては、有機半導体層に、たとえば、アクリル酸、アセトアミド、ジメチルアミノ基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基などの官能基を有する材料や、ベンゾキノン誘導体、テトラシアノエチレンおよびテトラシアノキノジメタンやそれらの誘導体などのように電子を受容するアクセプターとなる材料や、たとえばアミノ基、トリフェニル基、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、フェニル基などの官能基を有する材料、フェニレンジアミンなどの置換アミン類、アントラセン、ベンゾアントラセン、置換ベンゾアントラセン類、ピレン、置換ピレン、カルバゾールおよびその誘導体、テトラチアフルバレンとその誘導体などのように電子の供与体であるドナーとなるような材料を含有させ、いわゆるドーピング処理を施してもよい。

【0021】本発明において、ドーピングとは電子授与性分子(アクセクター)または電子供与性分子(ドナー)をドーパントとして該薄膜に導入することを意味する。本発明に用いるドーパントとしてアクセプター、ドナーのいずれも使用可能である。

【0022】アクセプターとして Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 、 IF などのハロゲン、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 BBR_3 、 SO_3 などのルイス酸、 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 FSO_3H 、 ClSO_3H 、 CF_3SO_3

Hなどのプロトン酸、酢酸、蟻酸、アミノ酸などの有機酸、 FeCl_3 、 FeOCl 、 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 HfCl_4 、 NbF_5 、 NbCl_5 、 TaCl_5 、 MoCl_5 、 WF_6 、 WCl_6 、 UF_6 、 LnCl_3 ($\text{Ln}=\text{La}$ 、 Ce 、 Nd 、 Pr 、などのランタノイドとY)などの遷移金属化合物、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、スルホン酸アニオンなどの電解質アニオンなどを挙げるができる。

【0023】又、ドナーとしては、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs などのアルカリ金属、 Ca 、 Sr 、 Ba などのアルカリ土類金属、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb などの希土類金属、アンモニウムイオン、 R_4P^+ 、 R_4As^+ 、 R_3S^+ 、アセチルコリンなどをあげることができる。

【0024】これらのドーパントのドーピングの方法として、予め有機半導体の薄膜を作製してドーパントを後で導入する方法、有機半導体の薄膜作製時にドーパントを導入する方法のいずれも使用可能である。前者の方法のドーピングとして、ガス状態のドーパントを用いる気相ドーピング、溶液あるいは液体のドーパントを有機半導体薄膜に接触させてドーピングする液相ドーピング、固体状態のドーパントを有機半導体薄膜に接触させてドーパントを拡散ドーピングする固相ドーピングなどの方法をあげることができる。又、液相ドーピングにおいては電解を施すことによってドーピングの効率を調整することができる。後者の方法では、有機半導体化合物とドーパントの混合溶液あるいは分散液を同時に塗布、乾燥してもよい。真空蒸着法を用いる場合、有機半導体化合物とともにドーパントを共蒸着することによりドーパントを導入することができる。またスパッタリング法で薄膜を作製する場合、有機半導体化合物とドーパントの二元ターゲットを用いてスパッタリングして薄膜中にドーパントを導入させることができる。さらに他の方法として、電気化学的ドーピング、光開始ドーピング等の化学的ドーピングおよび例えば刊行物(工業材料、34巻、第4号、55頁、1986年)に示されたイオン注入法等の物理的ドーピングの何れも使用可能である。

【0025】活性半導体層の作成方法としては、本発明に係る有機半導体材料と絶縁体材料の微粒子を含む有機溶剤からなる溶液を、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法等の公知の塗布技術を用いて作成することができる。ドーパントは前記したように有機半導体膜を形成してから導入しても良い。好ましくは、本発明に係る有機半導体材料とドーパントと絶縁体材料の微粒子を含む有機溶剤からなる溶液を塗布することである。後記する図3のようにゲート絶縁層に活性半導体層を設けるには、このような塗布方法好ましい。

【0026】又、活性半導体層の作成方法としては、本発明に係る有機半導体材料と絶縁体材料の微粒子を含む

10

20

30

40

50

有機溶剤からなる溶液を、インクジェット方式により飛翔させて形成することもできる。この方式によれば、後記する図1のようなソース電極Sとドレイン電極D間の狭い溝状に効率よく活性半導体層を、エネルギーロスが少なく形成することができる。

【0027】このように、本発明の有機薄膜トランジスタは、活性半導体層の主成分として有機材料を用いているので、塗布や印刷などのウェットプロセスが可能となり、アモルファスシリコン等の無機半導体のように真空系を必ずしも必要としないので、比較的安価な設備で有機薄膜トランジスタを製造することができる。

【0028】これら有機半導体からなる薄膜の膜厚としては、特に制限はないが、得られたトランジスタの特性は、有機半導体からなる活性層の膜厚に大きく左右される場合が多く、その膜厚は、有機半導体により異なるが、一般に1 μ m以下、特に10~300nmが好ましい。

【0029】又、本発明の有機薄膜トランジスタはノーマリーON型であり、ゲート電界の印加により、OFF動作を示す。有機半導体材料はドーピングにより、導電率10⁻² S/cm以上、好ましくは1 S/cm以上の導電性を付与されるのが好ましい。又、導電率の上限は概ね10⁵ S/cmである。

【0030】ドーパントは上記のものが使用できるが、スルホン酸類などのアニオン種、特にスルホン酸基含有ポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸が好ましい。

【0031】<絶縁体材料の微粒子>本発明に係る絶縁体材料の微粒子は比誘電率が3以上であれば好ましく用いることができる。比誘電率の上限は特に制限はないが、概ね30ぐらいである。又、平均粒径は1 μ m以下であればよく、好ましくは1nm~1 μ m、より好ましくは10~100nmである。

【0032】絶縁体材料としては無機酸化物が好ましく、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、ペントオキサイドタンタル、ジオキサイドチタン、トリオキサイドイットリウムなどが挙げられる。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。

【0033】無機酸化物以外、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルアルコールなどポリマー微粒子も用いることができる。又、これらのポリマー微粒子に無機酸化物を被覆した粒子も用いることがで

きる。

【0034】本発明に係る絶縁体材料の微粒子の添加量は、有機半導体材料1質量部に対して、0.05~1質量部、好ましくは0.1~0.6質量部である。

【0035】<電極>ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極としては、導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ(ITO)、フッ素ドーパド酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム混合物、リチウム/アルミニウム混合物等が用いられるが、特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ITOおよび炭素が好ましい。

【0036】又、ドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体なども好適に用いられる。ソース電極、ドレイン電極は、上に挙げた中でも半導体層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。又、活性半導体層に含まれる有機半導体層の導電率が10⁻² S/cm以上の場合、これ自身を電極としてそのまま利用できる。

【0037】電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写、インクジェット等によるレジストを用いてエッチングする方法がある。また導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、導電性微粒子分散液を直接インクジェットによりパターンニングしてもよいし、塗工膜からリソグラフやレーザーアブレーションなどにより形成してもよい。さらに導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印刷などの印刷法でパターンニングする方法も用いることができる。

【0038】<ゲート絶縁層>種々の絶縁膜を用いることができるが、特に、比誘電率の高い無機酸化物皮膜が好ましい。無機酸化物としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチ

10

20

30

40

50

ウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、ペントオキサイドタンタル、ジオキサイドチタン、トリオキサイドイットリウムなどが挙げられる。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。

【0039】ゲート絶縁層の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレーコート法、スピコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターンニングによる方法などのウェットプロセスが挙げられ、材料に応じて使用できる。

【0040】ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶剤あるいは水に必要なに応じて界面活性剤などの分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体、例えばアルコキシド体の溶液を塗布、乾燥する、いわゆるゾルゲル法が用いられる。これらのうち好ましいのは、大気圧プラズマ法とゾルゲル法である。

【0041】大気圧下でのプラズマ製膜処理による絶縁膜の形成方法については以下のように説明される。上記大気圧下でのプラズマ製膜処理とは、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する処理を指し、その方法については特開平11-133205号、特開2000-185362、特開平11-61406号、特開2000-147209、同2000-121804等に記載されている。

【0042】又、比誘電率の高い有機化合物皮膜も用いることができる。有機化合物皮膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、およびシアノエチルプルラン等を用いることもできる。有機化合物皮膜の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。

【0043】さらには、無機酸化物皮膜と有機酸化物皮膜を積層して併用することができる。各層の組成物の塗布方法としては、ディッピング、スピコート、ナイフコート、バーコート、ブレードコート、スクイズコート、リバースロールコート、グラビアロールコート、カ

ーテンコート、スプレーコート、ダイコート等の公知の塗布方法を用いてことが出来、連続塗布または薄膜塗布が可能な塗布方法が好ましく用いられる。

【0044】ゲート絶縁膜の膜厚としては、50nm～3μm、好ましくは、100nm～1μmである。

【0045】＜支持体＞支持体はガラスやフレキシブルな樹脂製シートで構成され、例えばプラスチックフィルムをシートとして用いることができる。前記プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。

【0046】本発明においては、支持体としては、プラスチックフィルムのようなフレキシブルな基板が好ましく、ガラス基板を用いる場合に比べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

【0047】＜層構成＞図1～図3は、それぞれ本発明の有機薄膜トランジスタの実施形態である。図1～図3において、S、D、G、C、Inはそれぞれ、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、活性半導体層、ゲート絶縁層を表す。各電極の作り方については前記したいずれの方法であってもよい。図1及び図2における活性半導体層は、前記したインクジェット方式が好ましく、図3における活性半導体層は塗布方式が好ましい。

【0048】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はこれにより限定されない。

【0049】実施例1

150μm厚のポリイミドフィルム上に、200ÅのAu薄膜を蒸着しフォトリソグラフィ法によりそれぞれソース電極とドレイン電極を形成した。活性半導体層の長さは5μmとした。有機半導体材料として、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）／ポリスチレンスルホン酸（PEDOT／PSS錯体）（Baytron P, Bayer社）と、平均粒径100nmの酸化ケイ素微粒子（有機半導体材料1質量部に対しシリカ微粒子0.4質量部）の水分散液をピエゾ方式のインクジェットを用いて、ソース電極とドレイン電極間に溶液を満たした。溶媒である水を乾燥後、100℃で5時間熱処理し、24時間真空中で放置した。このとき、ポリ（3-ヘキシルチオフェン）膜の厚さは約50nmであった。

【0050】アンモニアガス雰囲気下に室温で5時間暴露した後、ソース電極、ドレイン電極、および有機半導体被膜の上に、上述の大気圧プラズマ法により、厚さ300nmの酸化ケイ素膜のゲート絶縁層を形成した。有

機半導体被膜に対し密着性が良好で、緻密な膜が得られた。次に、市販の銀ペーストを用いて幅 $10\mu\text{m}$ のゲート電極を形成し、図1に示す有機薄膜トランジスタを得た(本発明の試料1)。又、酸化ケイ素微粒子を除いた以外は本発明の試料1と同様に有機薄膜トランジスタを作成した(比較試料)。

【0051】本発明の試料1と比較試料のトランジスタ特性を大気圧中で測定した。評価のための測定回路を図4に示す。リーク電流はソース電極、ドレイン電極間の電圧が -30V の時の電流値を、ON/OFF比はソース電極、ドレイン電極間の電圧を -30V とし、ゲート電圧を -30V および 0V としたときの電流値の比を示す。結果を表1に示す。

【0052】

【表1】

	リーク電流(nA)	ON/OFF比
本発明の試料1	0.2	1000
比較試料	10.0	500

【0053】表1から、本発明の試料は比較試料に比べて、スイッチングの応答速度が速く、リーク電流が少ないことがわかる。

【0054】実施例2

実施例1の本発明の試料の酸化ケイ素微粒子を酸化チタ*

*ン微粒子に代えた以外は、実施例1の本発明の試料と全く同様に、本発明の試料2を作製した。実施例1と同様に評価したところ、ほぼ本発明の試料1と同様な結果が得られた。

【0055】

【発明の効果】リーク電流が少なく、かつ、スイッチング速度の改良されたノーマリーON型の有機薄膜トランジスタを提供することができた。又、より低コストの有機薄膜トランジスタの製造方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機薄膜トランジスタの一実施形態である。

【図2】本発明の有機薄膜トランジスタの別の実施形態である。

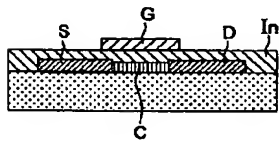
【図3】本発明の有機薄膜トランジスタのさらに別の実施形態である。

【図4】評価のための測定回路を表す図である。

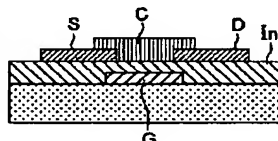
【符号の説明】

S ソース電極
D ドレイン電極
G ゲート電極
C 活性半導体層
In ゲート絶縁層

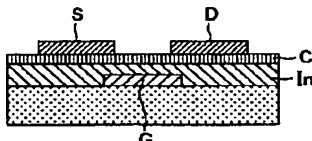
【図1】



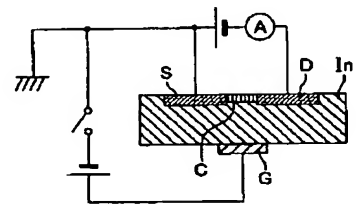
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
H01L 21/336
51/00

識別記号

F I
H01L 29/78
29/28
B41J 3/04

テ-マコード(参考)

618A
101Z

Fターム(参考) 2C056 FB01
2H090 JB03 LA01 LA04
2H092 JA25 JA26 JA28 JA33 JA34
JA35 JA37 JA41 JB22 JB31
KA09 KA10 KA12 KA13 MA03
MA04 MA07 MA08 NA22 NA29
PA01
5F110 AA06 AA30 BB01 CC03 CC05
CC07 DD01 DD02 EE01 EE02
EE03 EE04 EE06 EE07 EE41
EE43 EE44 FF01 FF02 FF03
FF21 FF28 FF29 GG05 GG06
GG07 GG25 GG41 HK02 HK32